

COLORANȚI ORGANICI

➤ Istoric și definiții

- Sinteza coloranților aparține lui *F.F.Runge* (1832-1834), iar descoperitor este *W.H.Perkin* (1856).
- *Graebe* și *Liebermann* au observat că mulți compuși colorați sunt developați prin reducere, fapt ce a dus la asocierea culorii cu nesaturarea moleculară.
- În 1876, *O.Witt* a extins formularea anterioară subliniind că în toți compușii organici culoarea este asociată cu prezența unor grupări nesaturate, numite **cromofori**.

-N = N- ;
azo

-N = O ;
nitrozo

-NO₂ ;
nitro

-N = CH- ;
azometin

>C = O ;
carbonil

>C = C< etc.
legături
etilenice

❖ **Grupele cromofore** conțin electroni π cu mare mobilitate care pot intra în conjugare cu electronii din sistemele aromatice și determină deplasarea benzilor de absorbție a luminii **din domeniul ultraviolet în domeniul vizibil, efect batocrom**.

➤ Compușii care conțin grupări cromofore au fost denumiți de Witt **cromogeni** și a arătat că deși dobândesc culoare, nu se comportă ca substanțe colorante pentru fibre, piele etc.

➤ Dacă alături de **cromofori** se introduc și anumite **grupări bazice** sau **slab acide** numite **auxocromi** substanțele dobândesc capacitatea de a colora și se numesc **coloranți**.



COLORANȚI ORGANICI

❖ Grupările auxochrome grefate pe un cromogen pot avea:

- fie efect **batocrom**, de deplasare a luminii spre lungimi de undă mari și **hipercrom** de creștere a extincției molare.
- fie efect invers **hipsocrom** și **hipocrom**

➤ Deplasarea maximelor de absorbție și intensificarea absorbției în urma salifierii unor compuși covalenți este numită **halocromie** (halos = soare, chromos = culoare).

➤ Deci, un **colorant** este o substanță cu schelet aromatic conținând *grupări cromofore* datorită cărora se produce o aglomerare (concentrare) de electroni π suficient de mare, pentru a provoca absorbția selectivă în spectrul vizibil, alături de *grupări auxochrome* menite să conserve sistemul oscilant realizat de electronii π și să-i înlesnească fixarea permanentă pe un suport material (fibră, piele, aliment etc.). El este prin urmare un hibrid de rezonanță între mai multe structuri limită orto- și p-chinoidice.

COLORANȚI ORGANICI

➤ Absorbția selectivă a radiațiilor din domeniul vizibil determină apariția culorii complementare, transmisă sau reflectată

Domeniul	λ (nm)	Culoare complementară
Roșu	600 – 700	Verde – albastră
Portocaliu	590 – 600	Albastră – verde
Galben	560 – 590	Albastră
Verde	500 – 560	Purpurie
Verde – albastru	490 – 500	Roșu
Albastru – verde	480 – 490	Portocaliu
Albastru	435 – 480	Galben
Violet	380 – 435	Galben - verde

COLORANȚI ORGANICI

➤ Clasificarea coloranților

1. **După proveniență**: coloranți naturali, artificiali și sintetici;

2. **După proprietățile tinctoriale** (modul de aplicare pe fibră):

- **coloranți acizi** a căror culoare corespunde unui anion; conțin *auxocromi acizi*: COOH , SO_3H , OH .

Sunt solubili în apă, în care ionizează. Vopsirea are loc în băi acide;

- **coloranți bazici** a căror culoare corespunde unui cation; *auxocromi bazici*: NH_2 , NHR , NR_2 . Sunt solubili în apă și vopsesc în băi neutre (fibrele celulozice după mordansare);

- **coloranți direcți (*substantivi*)**, conțin un număr egal de grupe acide și bazice. Sunt solubili în apă, vopsesc fibrele direct în băi neutre;

- **coloranți pentru mordanți** care nu vopsesc direct, decât după mordansare. *Mordanții* folosiți: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, taninuri. Mordanții metalici (caracter bazic) se combină cu coloranți acizi formând chelați. Taninul fixează coloranții bazici. Cu ajutorul mordantului se schimbă culoarea;

- **coloranți de cadă** care conțin grupe carbonil. Sunt insolubili în apă, dar devin solubili în mediu bazic după reducere la forme enolice (leucoderivați). Ca leucoderivați se fixează pe fibră și apoi se oxidează la aer la grupa carbonil, colorându-se;

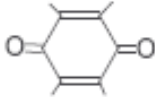
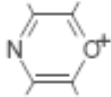
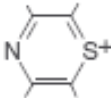
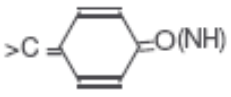
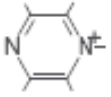

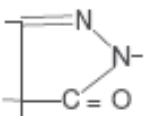
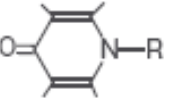
- **coloranți de dezvoltare**, sunt greu solubili în apă și se obțin prin cuplare direct pe fibră. Pe fibră se fixează o componentă și apoi se face cuplarea. Se obțin coloranți azoici;

- **coloranți de dispersie**, sunt solubili în apă, dar se dizolvă în topitura produșilor macromoleculari sintetici, care apoi se filtrează;

- **coloranți reactivi**, folosiți la vopsirea fibrelor celulozice prin reacție directă când se formează noi legături covalente.

COLORANȚI ORGANICI

3. După structura chimică, natura grupei cromofore și scheletul aromatic

Clasa de coloranți	Grupa cromoforă	Scheletul aromatic	Clasa de coloranți	Grupa cromoforă	Scheletul aromatic
Chinonici		Benzochinonă, nafto-chinonă, antrachinonă	Oxazinici		1,4-Oxazina
Diaril metanici	$>C = \overset{+}{N}H_2$	Difenilmetan	Tiazinici		1,4-Tiazina
Trifenilmetanici		Trifenilmetan	Fenazinici		Fenazina
Azometinici	$>C = N-$	Aromatic	Indigoizi	$>C = O$	Indol
Azoici	$-N = N-$	Aromatic	Ftalocianici	$>C = N-$	Indol , izoindol
Xantenici		Xanten	Pirazolonici		Pirazolonă
Acridinici		Acridina sau acridonă	Chinolinici și cianinici	$-CH = C<$	Chinolină sau tiazol

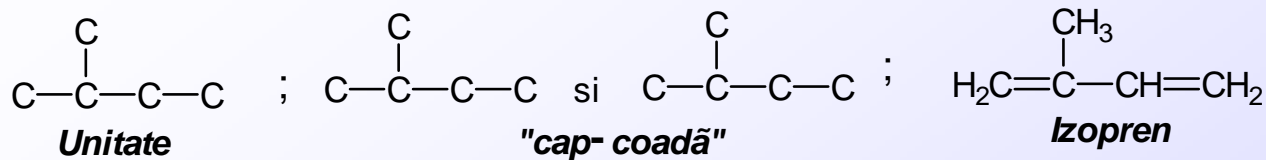
COLORANȚI ORGANICI

➤ Nomenclatura.

- ❖ Numărul mare de coloranți sintetici și complexitatea structurală face aproape imposibilă denumirea lor după formulele chimice pe de o parte și, pe de altă parte, această denumire științifică nu este dorită de producători, întrucât divulgă parțial sau total secretul compoziției.
- ❖ Se acceptă *denumiri empirice* care se referă la culoare, inventator, nuanță de vopsire, unele denumiri arbitrare și o literă însoțitoare care indică nuanța culorii: G = galben; R = roșu, O = oranj.
- ❖ Pe clase, se aplică *clasificarea internațională* a coloranților prin cifre: Roșu direct 54 (C.I.29.215), Galben acid 11 (C.I. 18820) etc.
- ❖ Coloranții naturali se încadrează în structurile și tipurile amintite, iar numele lor este empiric, uzual (indigo, clorofilă, coșenilă etc.).

IZOPRENOIDE

❖ În natură există o serie de compuși constituiți din două, trei sau mai multe resturi de izopren unite pe principiu “cap-coadă” cu structură complicată.



❖ Deși formală, **regula “cap-coadă”** (L.Ruzicka. 1921) este baza clasificării compușilor naturali cu schelet poliizoprenic, **după numărul de unități izoprenice**.

A. TERPENOIDE

❖ Mirosul plăcut al florilor, fructelor sau frunzelor unor plante este datorat unor hidrocarburi volatile cu C_{10} sau C_{15} , numite *terpeni*, sau derivaților lor oxigenați.

❖ Terpenoidele cuprind *terpenii și derivații lor oxigenați*

➤ Clasificare

Se clasifică după numărul de unități izoprenice din structura lor în:

- monoterpenoide (C_{10});
- sescviterpenoide (C_{15});
- diterpenoide (C_{20});
- triterpenoide (C_{30});
- politerpeni (C_5H_8)_n- polimeri naturali ca de exemplu cauciucul.

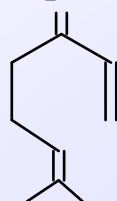
TERPENOIDE

I. MONOTERPENOIDE (C₁₀)

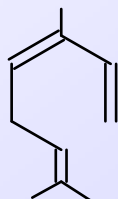
- ❖ Sunt substanțe volatile, care dau miros plăcut unor flori, frunze sau plante.
- ❖ Se prezintă ca structuri aciclice și ciclice, ca hidrocarburi și derivați oxigenați.

➤ Monoterpenoide aciclice.

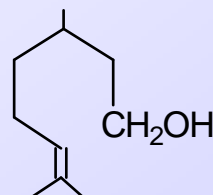
- ❖ În natură *monoterpenoidele aciclice* se găsesc sub formă de izomeri.
- ❖ Dintre **hidrocarburi** sunt cunoscuți ***mircenul*** și ***ocimenul***. ***Mircenul*** se găsește în hamei și laur iar ***ocimenul*** în ulei eteric de trandafir.
- ❖ **Derivații oxigenați** se găsesc sub formă de perechi de izomeri ca alcooli, aldehide, cetone și acizi alături de terpeni, de unde și numele de *monoterpenoide*.
- ***Citronelolul*** (C₁₀H₂₀O) este un alcool nesaturat care se găsește ca amestec în uleiurile eterice de trandafir și mușcată și are miros plăcut de lămâie.



Mircen

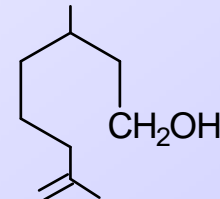


Ocimen



a

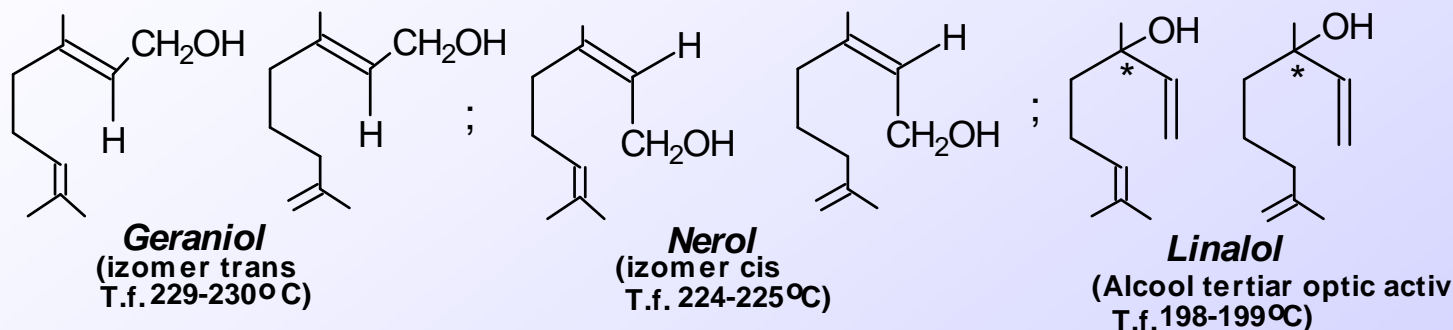
citronelol



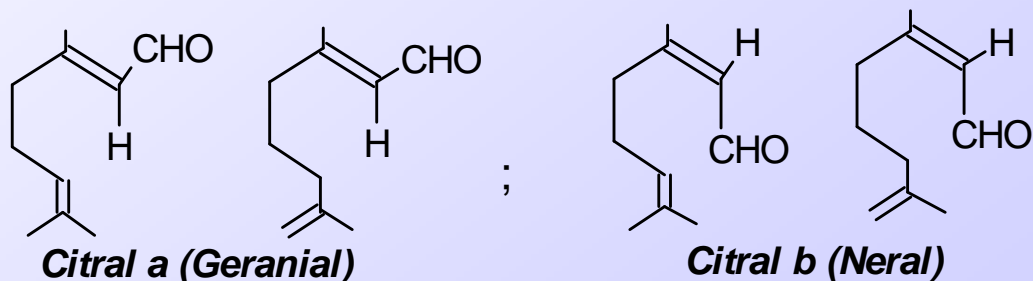
b

TERPENOIDE

▪ **Geraniolul și nerolul** sunt izomeri cis-trans ($C_{10}H_{18}O$) cu structură izopropilidenică și izopropilenică, cu două legături duble în moleculă, greu de separat. **Geraniolul** este componenta dominantă în uleiurile eterice din flori de trandafir, de mușcată, de citronela și ghimbir. **Nerolul** se găsește în uleiuri de flori de portocal amar (*ulei de neroli*) și în coji de portocal (*ulei de bergamot*). **Linalolul** este un alcool terțiar, optic activ, nesaturat, cu două duble legături în moleculă. Izomerul (-) *linalol* predomină în uleiul de levănțică, trandafir și bergamot iar izomerul (+) *linalol* este componenta principală a uleiului de flori de portocal și coriandru.



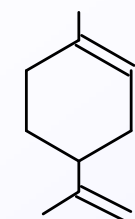
❖ Corespunzător alcoolilor există aldehyde izomere cis-trans, **citral a** (*geranial*) și **citral b** (*neral*). **Citralul** este una din terpenoidele cu mare răspândire, predominând în uleiul de iarbă de lemon și de lămâie.



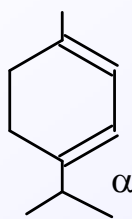
TERPENOIDE

➤ Monoterpenoide monociclice

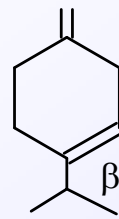
❖ Terpenii din natură au formula moleculară $C_{10}H_{16}$, fiind mentadiene.



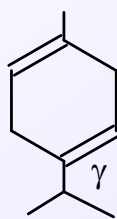
Limonen



α

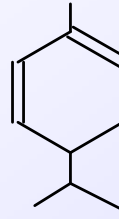


β

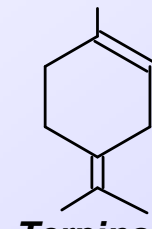
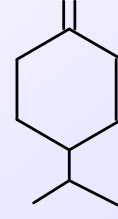


γ

Terpineni



Felandreni

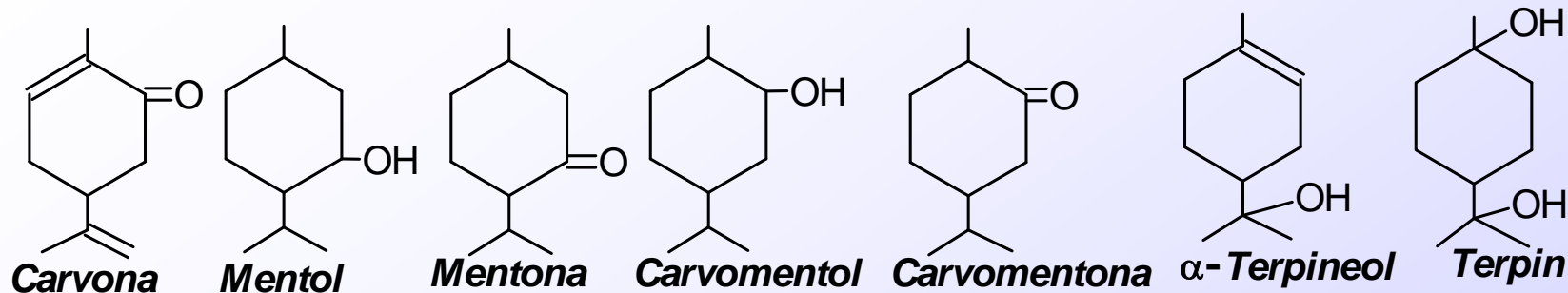


Terpinolen

- **Terpinenii** se găsesc în amestec; mai răspândit este izomerul γ în maghiran și coriandru.
- **Felandrenii** sunt izolați din uleiuri de molură, eucalipt și mărăraș.
- (+) **Limonenul** se găsește în cojile de portocal și de lămâi, în chimen și țelină, izolându-se din uleiul eteric corespunzător.
- (-) **Limonenul** se găsește în uleiul eteric de ace de brad sau de molid, în uleiul de mentă rusească și în unele uleiuri de terebentină.
- (±) **Limonenul**, numit dipenten, se găsește în ulei de camfor, de bergamot etc. Limonenul, sub forma izomerilor optic activi, are miros de lămâie. (±) Limonenul (dipenten) se obține din izopren prin încălzire la 280°C .

TERPENOIDE

❖ În natură se găsesc derivați oxigenați alcooli, aldehide, cetone etc, din care unii au mari utilizări practice.

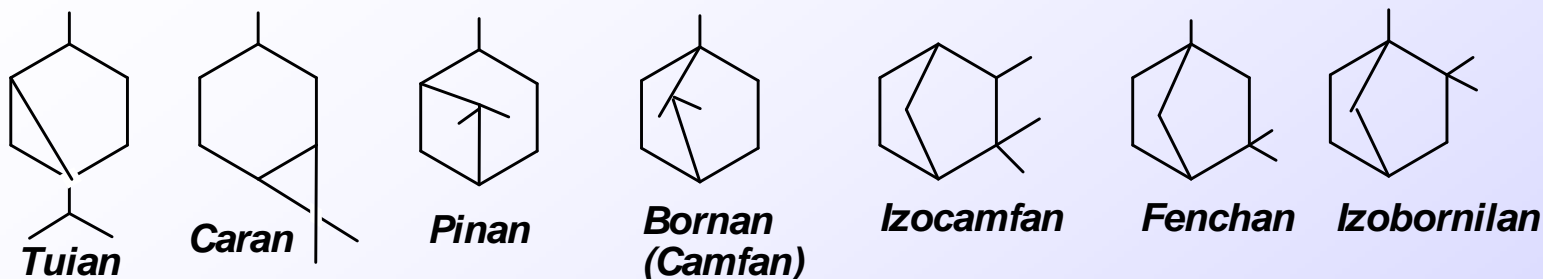


- **Mentolul** se extrage din uleiul de mentă (*Mentha piperita*) sub formă de (-) mentol. Se folosește pentru parfumarea pastei de dinți, compus de aromă în industria alimentară, antiseptic, analgezic și anestezic local
- **Mentona** (T.f.210°C). se găsește alături de mentol și de limonen în uleiurile eterice de izmă, sub forma de (-) mentonă.
- **(+) Carvona** (T.f.230°C), se găsește în ulei de chimen și de mărar. (-) Carvona se găsește în ulei de izmă creată.
- **α-Terpineolul** are miros puternic de liliac și se utilizează în parfumerie.
- **Terpinul** este utilizat ca modificator al secreției bronșice. Prin deshidratarea cis-terpinului se formează un eter intern, **eucaliptol**, cu configurație baie. Eucaliptolul se extrage din esență de eucalipt. Se mai găsește în rozmarin și pelin. Are miros de camfor. Se folosește ca antiseptic.

TERPENOIDE

➤ Monoterpenoide biciclice

❖ Sistemele fundamentale ale terpenoidelor biciclice aparțin celor șapte grupe mai importante.

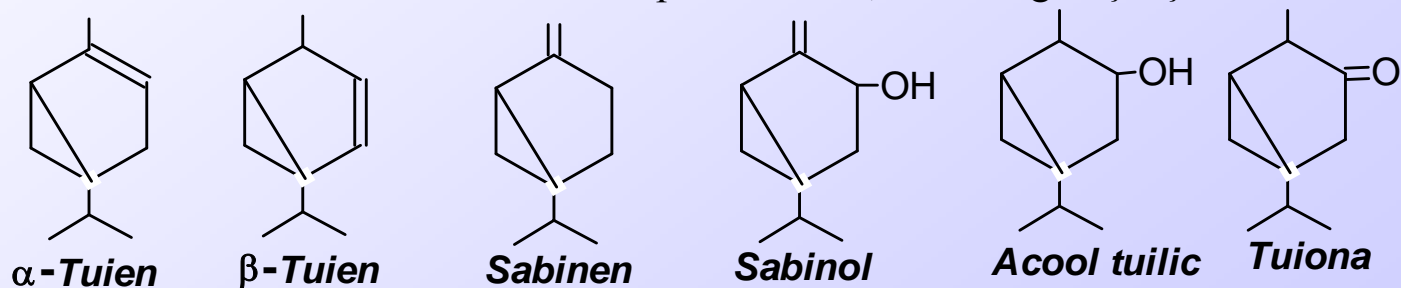


❖ Monoterpenoidele biciclice, $C_{10}H_{16}$, care apar în natură, conțin pe lângă sistemul ciclic de bază și o dublă legătură.

❖ De la **tuian** se cunosc mai mulți derivați, hidrocarburi și derivați oxigenați.

▪ **α -Tuienul** se găsește rar în natură sub formă de (+) tuien.

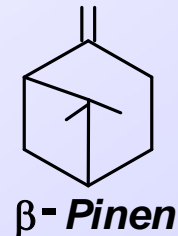
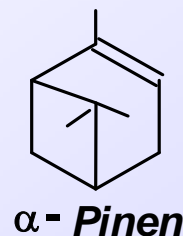
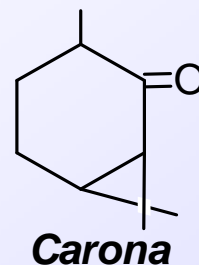
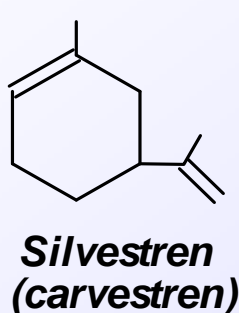
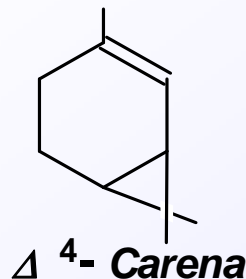
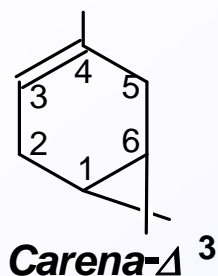
▪ **Sabinenul** a fost izolat din uleiuri eterice de *Juniperus sabina*, unde se găsește și **sabinolul**.



▪ **Tuiona** a fost izolată sub formă de **α (-) tuiona** din arborele de tuia (arborele vieții, *Thuja occidentalis*) și din pelin, iar sub formă de **β -tuiona** din uleiul de salvie.

TERPENOIDE

❖ Din clasa **caranului** se cunosc produși cu o dublă legătură și cu două duble legături, hidrocarburi și derivați oxigenați.



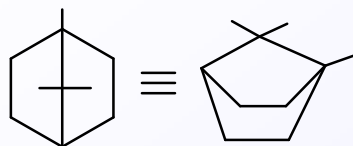
❖ **Pinanul**, $C_{10}H_{16}$, prezintă mare importanță prin reprezentanții săi, **α -pinen** și **β -pinen** care se găsesc în ulei de terebentină, cât și prin transformările la care participă cu formarea altor terpeni și derivați oxigenați (ocimen, mircen, terpineol, terpin, camfor).

▪ **α -Pinenul** și **β -pinenul** se găsesc împreună în uleiuri eterice, în special în uleiul de terebentină care conține 65-90% α -pinen și 25-5% β -pinen. Uleiul de terebentină (T.f.150-162°C) se obține din terebentină (rășina secretată la creșterea cojii de conifere, pin) prin antrenare cu vapori de apă. Reziduul rămas de la distilare este numit *sacâz* sau *colofoniu*. Uleiul de terebentină este un bun diluant la fabricarea lacurilor și vopselelor.

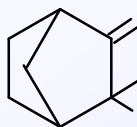
α - și β -Pinenii sunt folosiți și ca materie primă pentru obținerea camforului.

TERPENOIDE

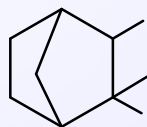
❖ **Grupa boranului** (*camfanului*) cuprinde derivați precum borneol, izoborneol, camfor, camfen și alți derivați.



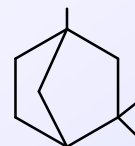
Bornan(Camfan)



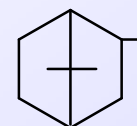
Camfen



Izocamfan



Fenchan



Izobornilan

▪ **Camforul** se obține din lemnul arborelui de camfor (*Cinamomum camphora*), prin distilare (antrenare) cu vapori de apă.

TERPENOIDE

II. SESCOVITERPENOIDE(C15)

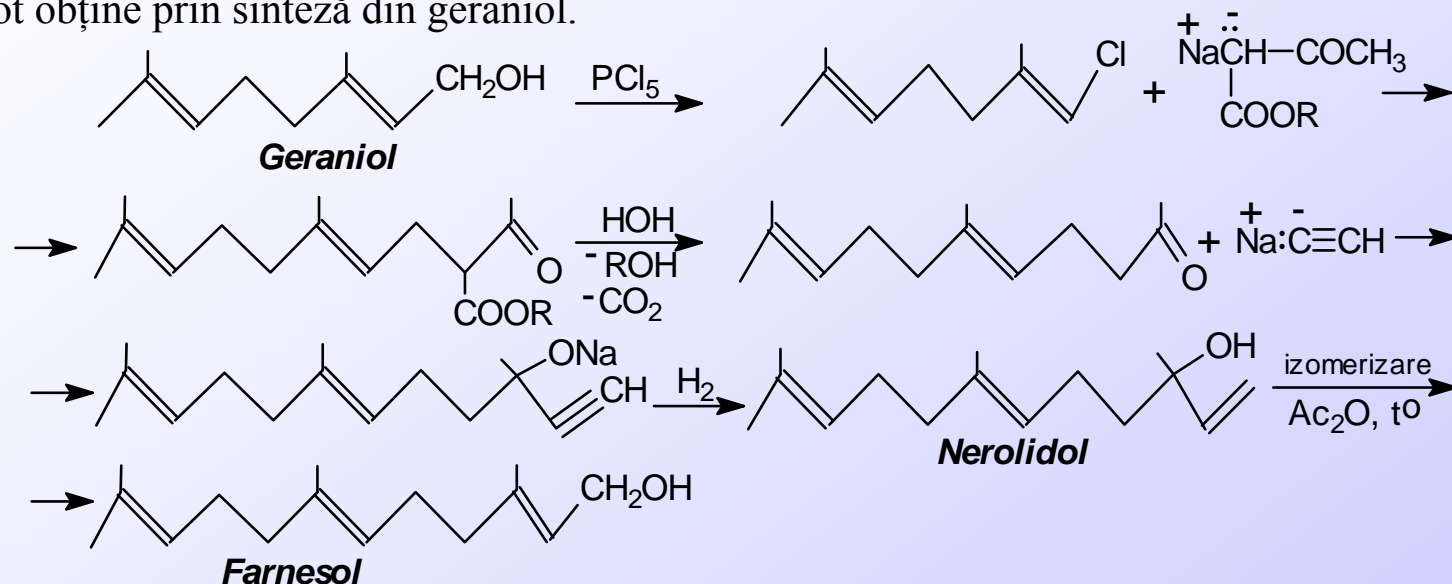
❖ Sescviterpenoidele apar în natură sub formă aciclică, monociclică sau biciclică, ca hidrocarburi sau ca derivați oxigenați

➤ Sescviterpenoidele aciclice

▪ **Farnesolul**, $C_{15}H_{25}OH$, este component al uleiului de mărghăritărel și de flori de tei.

▪ În balsamul de Peru și în uleiul de neroli se găsește un izomer, **nerolidolul**.

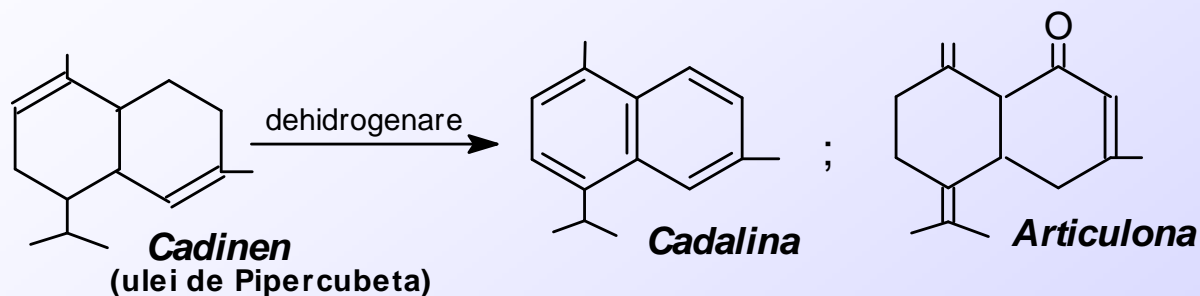
❖ Se pot obține prin sinteză din geraniol.



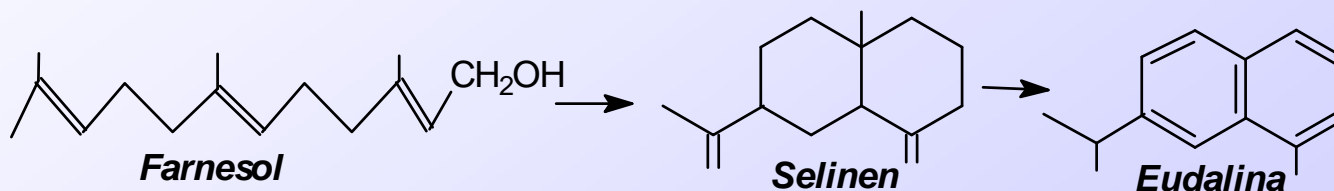
TERPENOIDE

➤ Secviterpenoidele biciclice

- ❖ Sunt răspândite în țelină, ulei de cuișoare etc.
- ❖ Sunt utilizate în parfumerie.
- ❖ Au schelet de **cadalină**. Scheletul cadalinei se găsește și în unii alcooli, sau cetone (**articulona**).



- Din farnesol rezultă **selinenul** (sescviterpen cu structură de **eudalină**) prezent în ulei de fruct de țelină.



TERPENOIDE

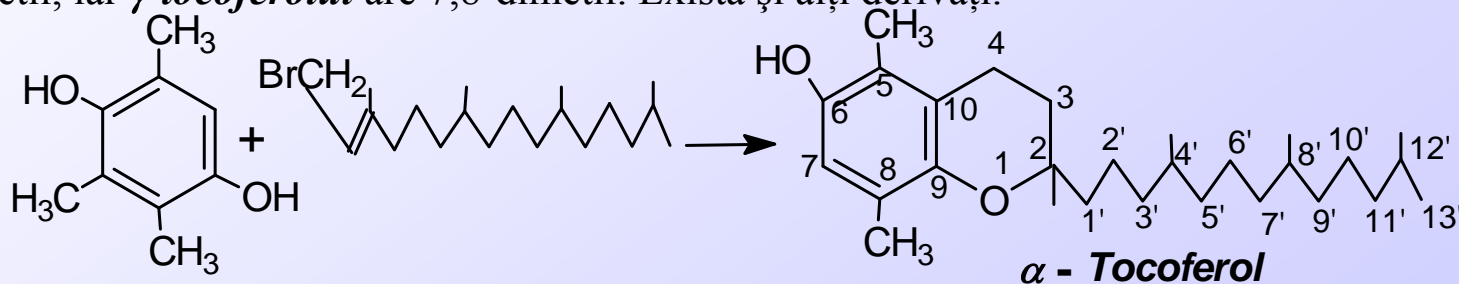
III. Diterpenoide(C20)

- ❖ Conțin patru resturi de izopren și sunt uleiuri vâscoase care se extrag cu ajutorul dizolvanților.
- **Fitolul**, $C_{20}H_{40}O$, este cel mai răspândit reprezentant. Este un alcool nesaturat, cu o legătură dublă, răspândit în vegetale, fiind component al clorofilei.

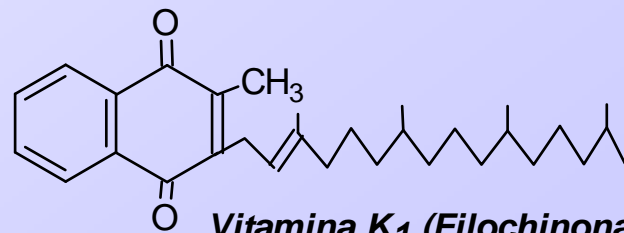


Fitol

- **Fitolul** intră în compoziția **vitaminelor E** (derivate de la croman), numite **tocoferoli**. Tocoferolii se găsesc în amestec în ulei de germeni de porumb și grâu în care predomină α -tocoferolul. Tocoferolii sunt antioxidanți naturali, indispensabili bunei funcționări a organelor genitale, intervin în metabolismul hidraților de carbon favorizând depunerea de glicogen în țesuturi, în oxidările celulare și în metabolismul creatininei din mușchi. Lipsa lor produce degenerarea mușchilor și alte efecte nedorite. **α -Tocoferol** = 5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetil)-tridecil-6-oxicroman. **β -Tocoferolul** are în ciclul aromatic 5,8-dimetil, iar **γ -tocoferolul** are 7,8-dimetil. Există și alți derivați.



- **Fitolul** constituie și catena laterală izoprenoidă din **vitaminele K**, importante în coagularea sângelui.

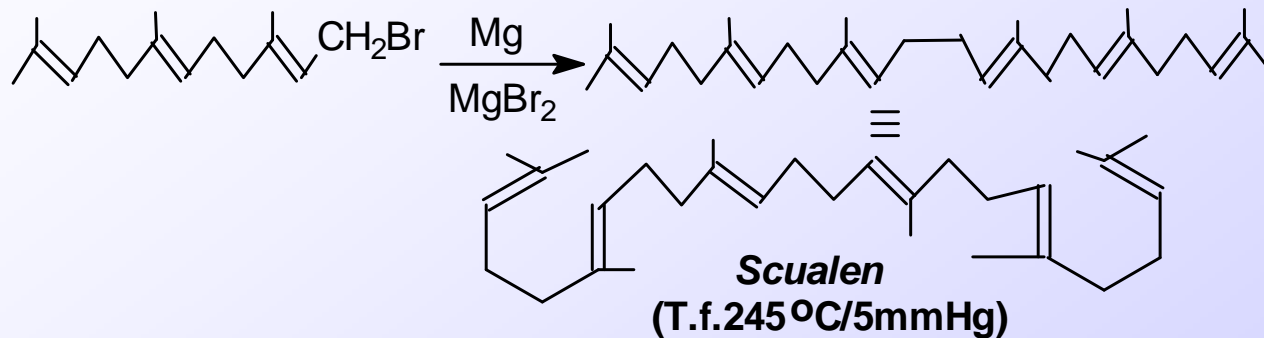


Vitamina K₁ (Filochinona)
(3-Metil,2-fitol-naftochinona)

TERPENOIDE

IV. Triterpenoide(C₃₀)

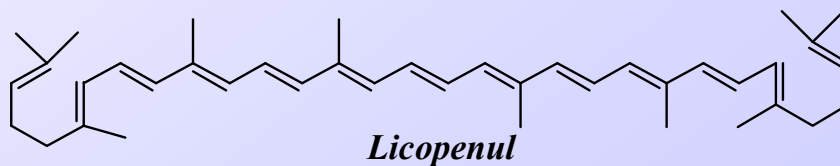
- Reprezentantul acestei clase este hidrocarbura *scualen* (C₃₀H₅₀).
- ❖ Este un important intermediar în biosinteza sterolilor.
- ❖ Molecula scualenului este formată din două jumătăți indentice de resturi izoprenice unite “coadă la coadă” ceea ce face ca principiul construcției izoprenice să fie inversat la mijlocul catenei



IZOPRENOIDE

CAROTENOIDE

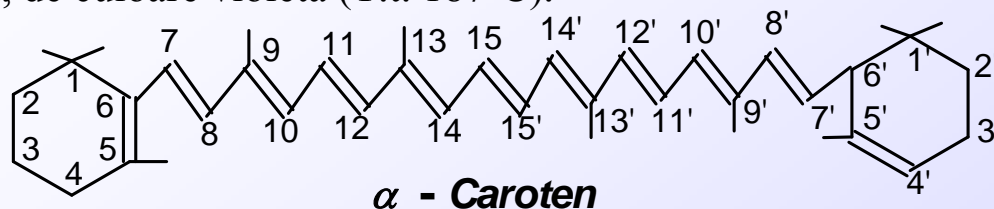
- Sunt hidrocarburi și derivați oxigenați care au o largă răspândire în regnul vegetal și animal.
 - Numărul mare de legături duble conjugate (poliene) face ca ele să apară colorate în galben-portocaliu și uneori în roșu. Culoarea dispare la hidrogenare.
 - Organismul animal nu le sintetizează ci le preia prin hrană.
 - Majoritatea carotenoidelor (C_{40}) apar în plante (circa 80). Cele cu un număr mai mic de atomi de carbon sunt produse de degradare oxidativă ale carotenoidelor.
- Carotenii** sunt hidrocarburi cu formula moleculară $C_{40}H_{56}$ numite terpene superioare. Denumirea lor vine din franceză carotte = morcov, în care se găsește amestecul de caroteni.
- **Licopenul** (Licopina) este colorantul din pătlăgele roșii (*solanum lycopersicum*), ficat de om, serul sanguin, unt etc. Este format din două resturi identice, simetrice, inversate la mijloc.



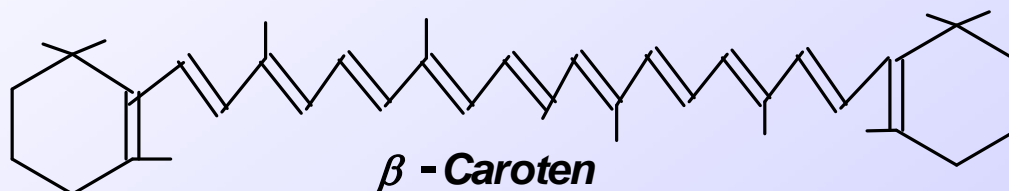
IZOPRENOIDE

▪ **α -, β - și γ - Carotenii** au formula moleculară $C_{40}H_{56}$ și sunt răspândiți în natură. Sunt solubili în benzen, sulfură de carbon, cloroform, eter de petrol.

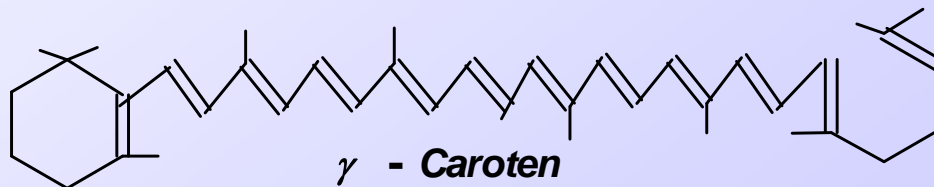
α -Carotenul însoțește, β -carotenul în vegetale, reprezentând 25% din conținutul acestuia. Este o substanță cristalizată, de culoare violetă (T.t. 187°C).



β -Carotenul este mult răspândit în natură ca însoțitor permanent al clorofilei, în plantele verzi; în morcovi se găsește în cantitate mare, de unde a fost izolat de către Wackenroder (1931). β -Carotenul cristalizează din eter de petrol în plăci rombice de culoare roșu-închis (T.t. 183°C).



γ -Carotenul este rar întâlnit în natură, numai 0,1 % față de β -caroten în morcovi. Se prezintă sub formă de cristale roșii cu reflexe albastrii (T.t. 178°C).

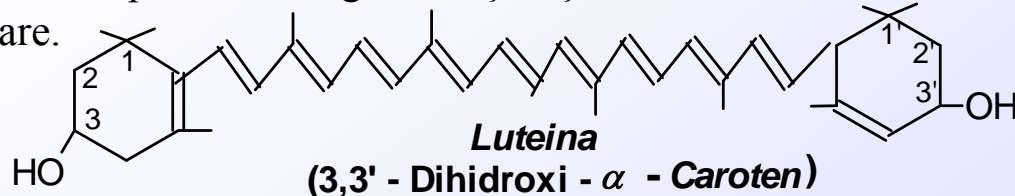


IZOPRENOIDE

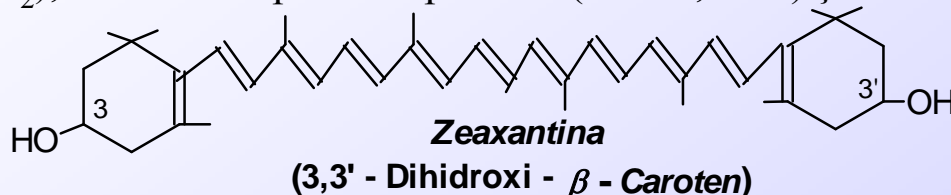
Compuși oxigenați

❖ **Xantofilele** au scheletul hidrocarburilor pe care sunt grefate grupe hidroxil, carbonil sau oxidice.

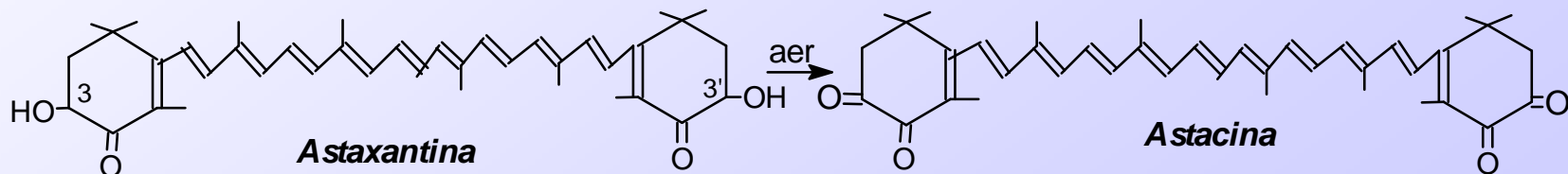
▪ **Luteina (xantofila)** $C_{40}H_{56}O_2$, este, după β -caroten, cea mai răspândită carotenoidă. Are rol în absorbția luminii în fotosinteză. Apare în flori galbene și roșii ca atare sau ca ester cu acid palmitic. Apare și în gălbenuș și în ovare.



Zeaxantina ($C_{40}H_{56}O_2$), a fost descoperită în porumb (Karrer, 1929) și în alte vegetale.



Astaxantina ($C_{40}H_{52}O_4$) este un cetoalcool derivat de β -caroten. Se găsește în carapacea crustaceelor sub forma combinației sale cu o proteină, *ovoverdină* de culoare verde-brun-albastră. La fierberea racilor în apă proteina se denaturează iar grupa prostetică eliberată este oxidată la aer în *astacină*, o tetracetonă de culoare roșie.



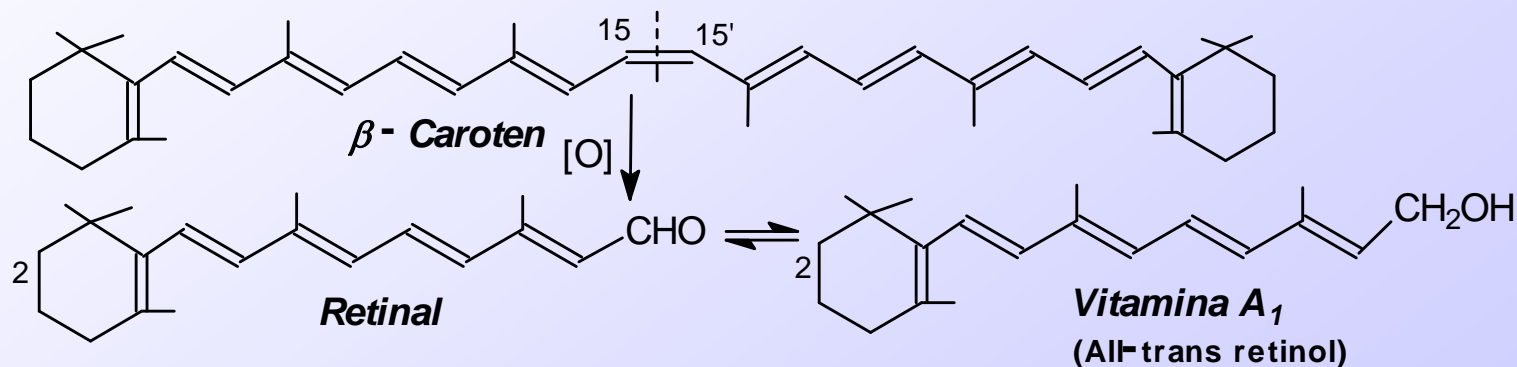
Capsantina ($C_{40}H_{56}O_3$) se găsește în ardeii roșu. Se prezintă sub forma unor cristale roșu-carmin (T.t. 176°C). Există sub forma a doi izomeri.



IZOPRENOIDE

În organismul mamiferelor, β -carotenul este scindat oxidativ cu ajutorul enzimei carotenază, în ficat, producând ruperea dublei legături $C_{15}=C_{15'}$, și formarea *vitaminei A₁*. Intermediar se formează retinal (aldehida vitaminei A₁) care este redusă la retinol (A₁). Se conchide că β -carotenul este provitamina A.

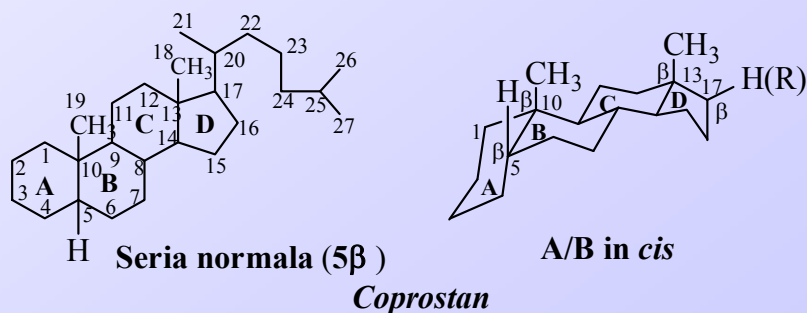
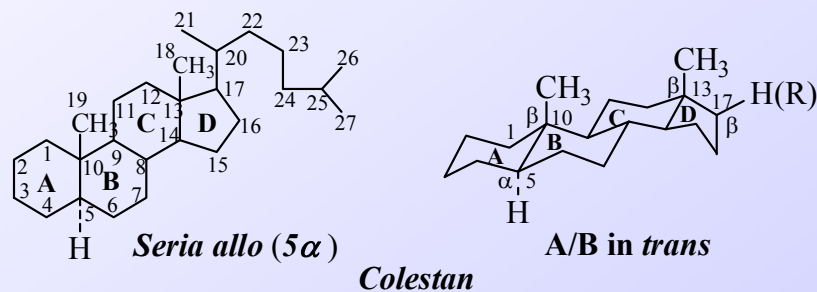
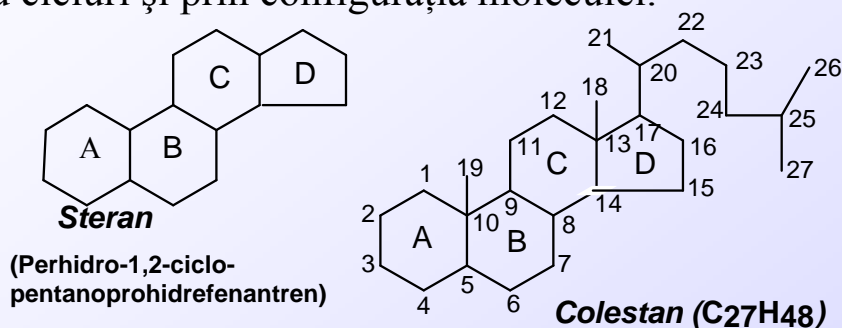
Din ficatul unor pești a fost izolată vitamina A₂, care conține o legătură dublă în plus față de A₁. Vitamina A₂ a fost obținută și prin sinteză. Vitamina A este necesară organismului uman, cu deosebire în perioadele de creștere în înălțime. Ea joacă rol în percepția vizuală și în reglarea metabolismului general. În procesul vederii este implicată direct **rodopsina** sau purpura vizuală, o combinație a 11-cis-retinalului cu proteina numită **opsină**. (Baza Schiff formată prin condensarea grupelor CHO din retinal cu H₂N- din opsină).



❖ Compușii naturali izoprenoidici cu schelet de ciclopentanoperhidrofenantren (*steran*) poartă numele de **steroide**.

STEROIDE

❖ Steroidele răspândite în natură se deosebesc între ele prin natura substituenților, prin gradul de nesaturare al celor patru cicluri și prin configurația moleculei.



STEROIDE

➤ Stereoizomerie

- Cele patru cicluri din colestan notate A,B,C,D se pot lega ca în cis- sau trans decalină.
- La majoritatea steroidelor naturale inelele A/B sunt legate cis sau trans iar B/C și D sunt legate între ele în poziție trans.
- Orientarea substituenților din nucleu se raportează convențional la radicalul metil din poziția 10 (C_{19}) care este situat deasupra planului general al moleculei. Substituenții în poziție *cis* față de radicalul metil din poziția 10 sunt reprezentați cu linii pline și au *orientare* β , iar substituenții din *trans* față de același reper se notează prin linii punctate și au *orientare* α .
- În structura dată atomii de hidrogen de la C_9 , C_{14} și C_{17} au orientare α iar grupele metil de la C_{10} și C_{13} (metil angular) ca și radicalul C_8H_{17} de la C_{17} au orientare β . Se observă ușor că pozițiile grupelor metil și ale atomilor de hidrogen alternează α, β (deasupra și dedesubtul planului tetraciclic).
- Atomul de hidrogen de la C_5 are *orientare* α când ciclurile A/B sunt în *trans* și *orientare* β când A/B sunt în *cis*. Aceasta duce la apariția a doi stereoizomeri, *colestan* (A/B trans) și *coprostan* (A/B în cis).
- În structura moleculară a steroidelor există șapte atomi de carbon chiral C_5 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{13} , C_{14} , C_{17} , de unde posibilitatea celor 2^7 enantiomeri. În cazul derivaților, când la C_3 există o grupă OH, numărul enantiomerilor se dublează.

STEROIDE

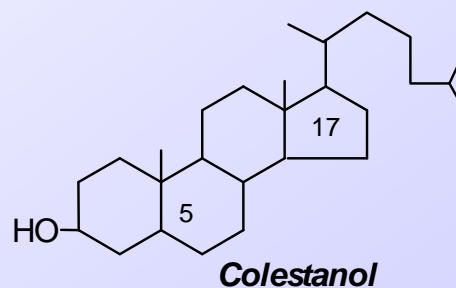
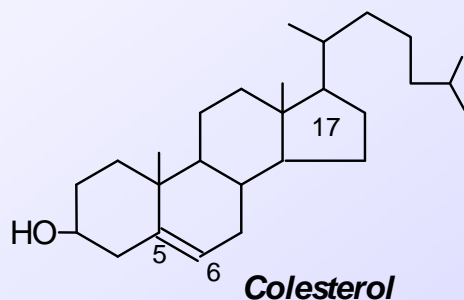
➤ Steroli și vitamine D

❖ Alcoolii cu structură steroidă se numesc **steroli** și sunt substanțe solide cu răspândire în regnul animal și vegetal, de unde se separă prin saponificarea lipidelor.

❖ După proveniență sterolii pot fi:

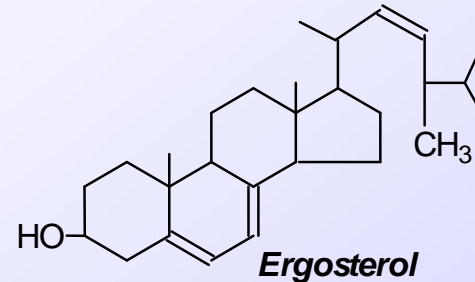
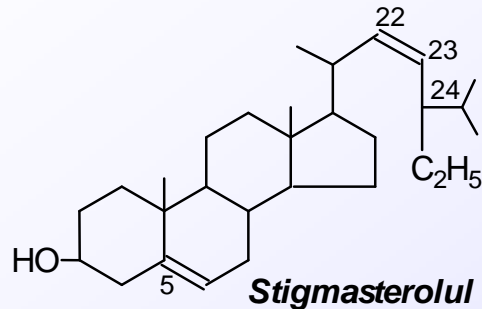
- **zoosteroli** (de origine animală),
- **fitosteroli** (de origine vegetală,
- **micosteroli** (din fungi)
- **steroli marini** (din bureți de mare).

▪ **Colesterolul** ($C_{27}H_{45}OH$) este un zoosterol alcool nesaturat care prezintă importanță deosebită în organism. Colesterolul se întâlnește în majoritatea țesuturilor organismului animal (calculi biliari 90%, creier 1,7%, sânge uman 0,15-0,25%). Prima oară a fost izolat din calculi biliari, în sec.XVIII.



STEROIDE

▪ **Stigmasterolul**, $C_{29}H_{47}OH$, este un fitosterol important, izolat din uleiul de soia. Are la C_{24} un radical etil și o dublă legătură între C_{22} - C_{23} în plus față de colesterol.



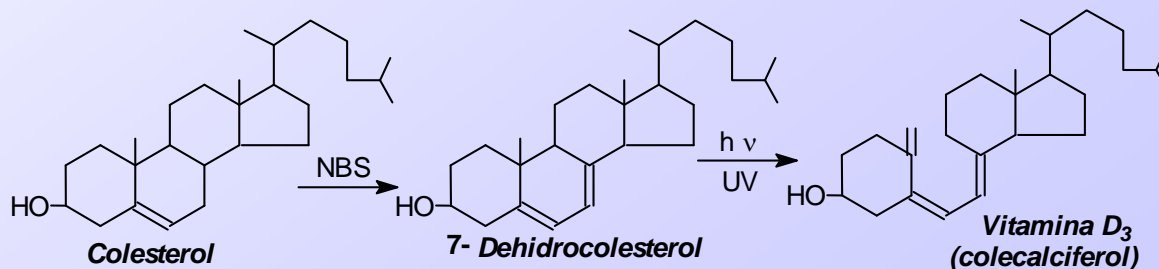
▪ **Ergosterolul** $C_{28}H_{43}OH$, este reprezentantul micosterolilor și este izolat din drojdia de bere. Are la C_{24} o grupă metil în plus față de colesterol și două duble legături $C7-C8$ și $C_{22}-C_{23}$.

Sub acțiunea luminii ultraviolete, ergosterolul se transformă în vitamina D_2 , deci este provitamină D

▪ **Vitaminele D (calciferolii)** controlează depunerea fosforului și calciului în oase, lipsa lor provocând rahitism la copii și osteomalacie la adulți.

❖ *Vitamina D naturală* se găsește în untura de pește, fiind extrasă din ficatul unor pești marini. Se poate obține și prin sinteză ca D_3 , identică cu cea naturală, din colesterol.

❖ Colesterolul este trecut în *7-dehidrocolesterol* care în prezența luminii ultraviolete trece în *vitamina D_3* (colecalfiferoli). 7-Dehidrocolesterolul este precursorul vitaminei D_3 și a fost izolat din piele, explicând efectul curativ al expunerii la soare



ALCALOIZI

Unele extracte vegetale erau cunoscute în vechime și se foloseau fie ca somnifere, fie ca otrăvuri, fie ca stimulente sau în alte scopuri.

Izolarea principiilor active din plante a devenit o preocupare constantă a chimiei începând cu secolul al XVII-lea. Secolul al XIX-lea marchează obținerea unei substanțe cristalizată din opiu, care în 1817 a fost izolată și caracterizată de Sertürner și numită morfină (descoperită de Charles Derosne, 1804).

A urmat o perioadă fertilă în izolarea și caracterizarea alcaloizilor; Pelletier și Caventou și colaboratorii lor au izolat pe rând stricnina (1817), brucina (1819), chinina și derivați (1820), tebaina (1835), iar activitatea a continuat cu alte descoperiri.

Numele de alcaloizi dat de Meissner în 1818, reflectă caracterul bazic al acestor compoziți cu azot, de origine vegetală (atunci compoziții cu azot erau considerați numai de proveniență animală). S-au descoperit apoi și alți compoziți vegetali bazici.

Sub *numele de alcaloizi* vor fi tratați numai compoziții azotați de origine vegetală cu structură heterociclică, structurați *după natura heterociclicului*, deși pot fi clasificați și în funcție de *efectul* lor asupra organismului.

În plante se găsesc familii de alcaloizi, substanțe constituite din **C, H, O, N**, cu structură asemănătoare, concentrate în frunze, semințe, rădăcini, coajă. Conținutul în alcaloizi variază cu regiunea, clima, anotimpul și specia vegetală.

În plante alcaloizii se găsesc ca săruri ale acizilor malic, citric, tartric, meconic, oxalic, aconitic, tropic, chelidonic, chinic, piperic și îndeplinesc rol de scut de apărare împotriva agresivității animalelor. Unii alcaloizi joacă rol în procesele enzimatice și de oxido-reducere.

Izolarea alcaloizilor se face din planta mărunțită, sub formă de extract apos-alcalin, sau prin antrenare cu vapori de apă pentru componentele volatile (v.nicotina).

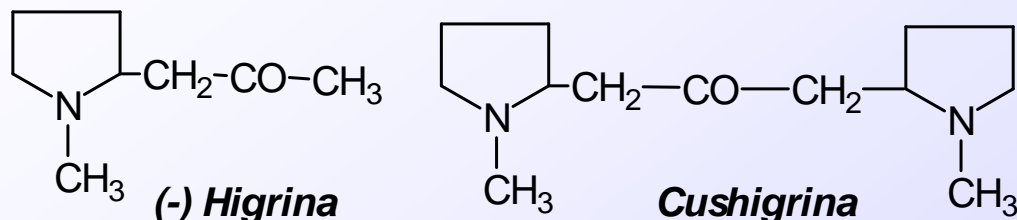
Astăzi alcaloizii deși prezintă o mare varietate structurală se sintetizează pe diferite căi, în special prin reacția Mannich în care componentele amino și aldehidă pot fi obținute și din aminoacizi.

Clasificarea adoptată în curs are în vedere structura nucleului heterociclic de bază dar și efectul alcaloizilor asupra organismului.

ALCALOIZI

ALCALOIZI CU NUCLEU PIROLIDINIC

❖ Alcaloizii din această clasă sunt izolați din frunze de coca sub forma bazelor optic active sau fără activitate.



ALCALOIZI CU NUCLEU PIPERIDINIC SAU PIRIDINIC

❖ Aceste substanțe se găsesc în cucută (*canium maculatum*), ca săruri cu acidul malic și cafeic

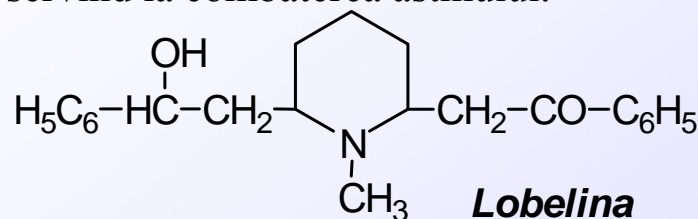
▪ **Coniina** este o otravă puternică producând paralizia nervilor motori ai centrului respirator și în cantitate mare, moartea.

În antichitate sucul de cucută era folosit pentru executarea condamnaților la moarte (v. cupa de otravă a lui Socrate).

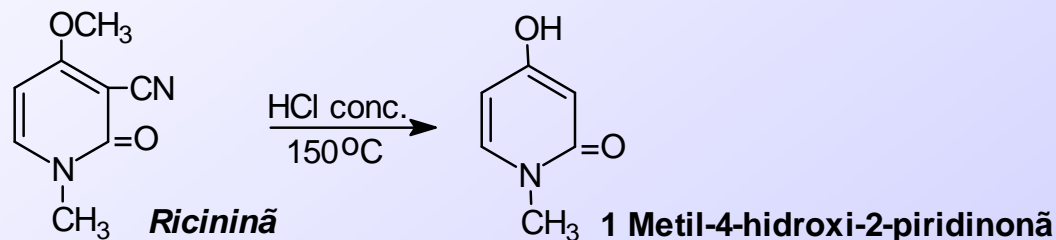
▪ În diferite specii de cucută se găsește și **N-metilconiina** (+) sau (-) care se obține sintetic prin metilarea coniinei.

ALCALOIZI

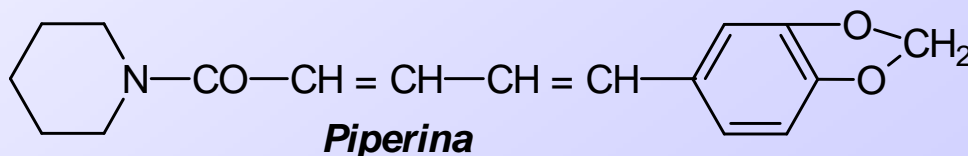
▪ **Lobelina** (T.t. 130°C) a fost izolată din *Lobelia inflata*, unde se găsesc aproximativ 14 alcaloizi. Este un excitant al centrului respirator, servind la combaterea astmului.



▪ **Ricinina** (T.t. 201°C) este alcaloidul din ricin. Este optic inactivă. Se izolează din plantele tinere și din semințele de ricin. Structura a fost determinată prin sinteză și degradare.



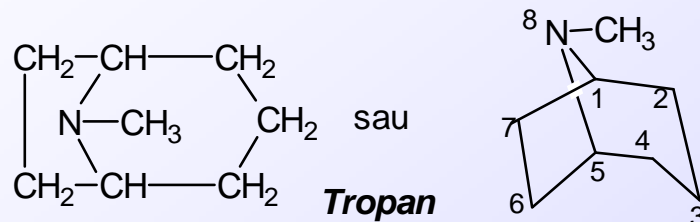
▪ **Piperina** a fost izolată din piper. Este o componentă cu gust arzător.



ALCALOIZI

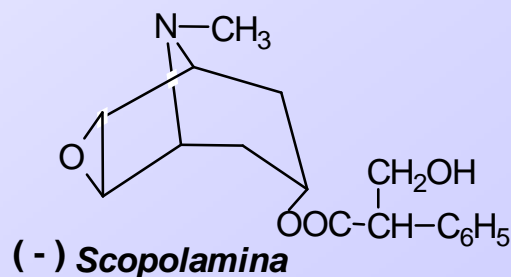
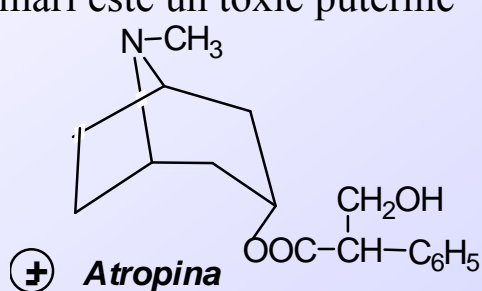
ALCALOIZI DIN GRUPA TROPANULUI

- **Tropanul** este o amină terțiară biciclică formată dintr-un ciclu de **piperidină** și unul de **pirolidină**. În plantele din familiile solanacee, convolvulacee, dioscoreacee și eritroxilacee s-au pus în evidență circa 25 de alcaloizi care posedă pe lângă alte funcțiuni, o **grupă OH** în **poziția 3** (care frecvent este esterificată)



- ❖ În specii de *solanacee* (mătrăgună, măsălară, ciomăfaie, laur porcesc) se găsesc mulți alcaloizi înrudiți, dintre care mai importanți sunt: (\pm) **atropina**, **hiosciamina**, (-) **atropina** și (-) **scopolamina**.

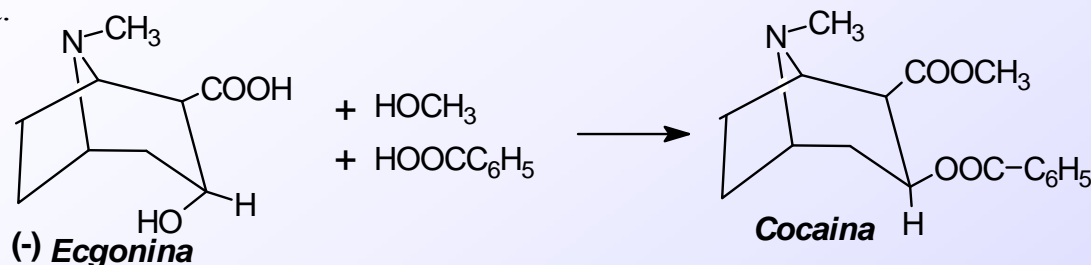
- **Atropina** se formează prin racemizarea (-) hiosciaminei în urma operațiilor de izolare. Atropina are acțiune asupra sistemului nervos parasimpatic. Este un medicament antispastic. În cantități mici dilată pupila, în cantități mari este un toxic puternic



- **Scopolamina** (-) ("serul adevărului"), este răspândită tot în solanacee, beladona, măsălară, mătrăgună. La hidroliză trece în scopina și acidul tropic. Scopolamina naturală este levogiră, dar se racemizează ușor. Sinteza a fost făcută de G.Fodor în 1956.

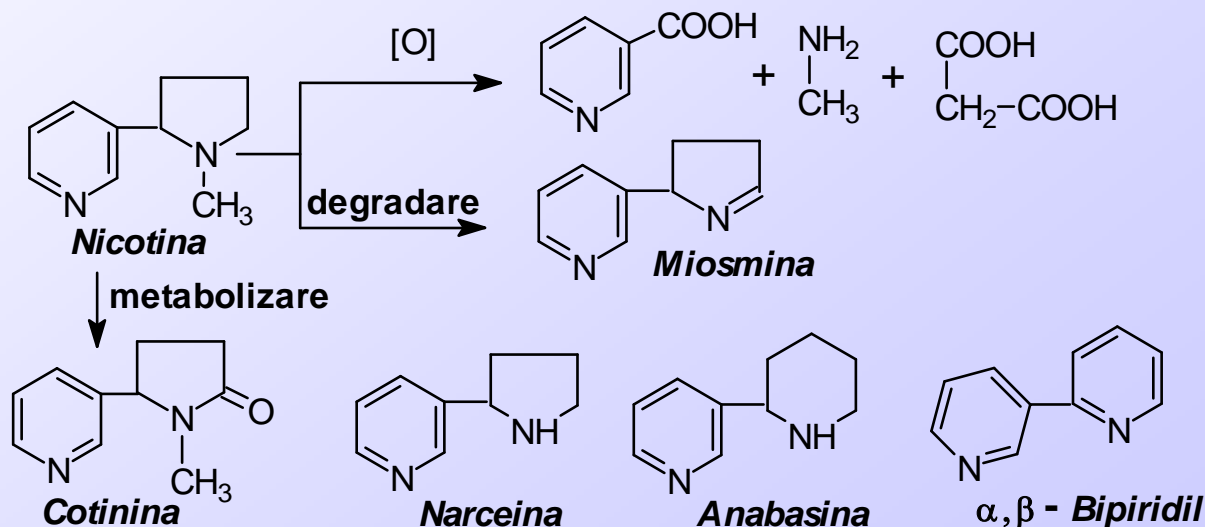
ALCALOIZI

▪Din frunzele de coca (din America de Sud) se izolează alcaloidul **cocaina**, ca ester metilic și benzoic al (-) **ecgoninei**. Structura a fost dovedită prin degradare oxidativă și prin hidroliză acidă. Cocaina este un stimulent și excitant, dar și anestezic. Are efect paralizant asupra nervilor periferici, producând senzația de euforie. În doze mari este toxică.



ALCALOIZI CU NUCLEU PIRIDINIC LEGAT DE UN NUCLEU PIROLIDINIC SAU PIPERIDINIC

❖ În tutun (familia solanacee) se găsesc circa 12 alcaloizi, **nicotina** fiind în cantitate mare (2-8%).



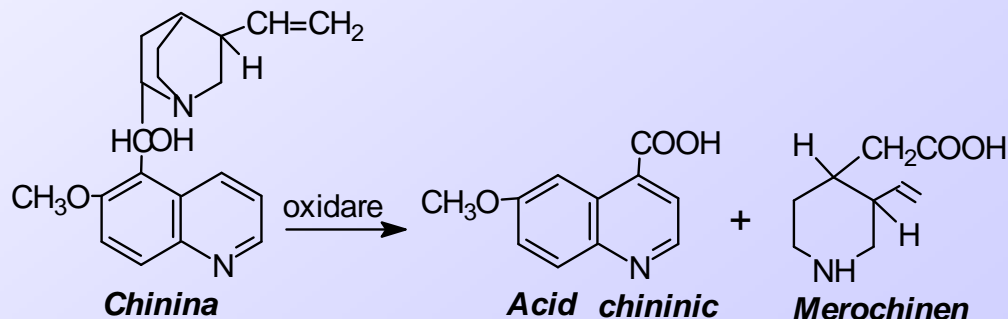
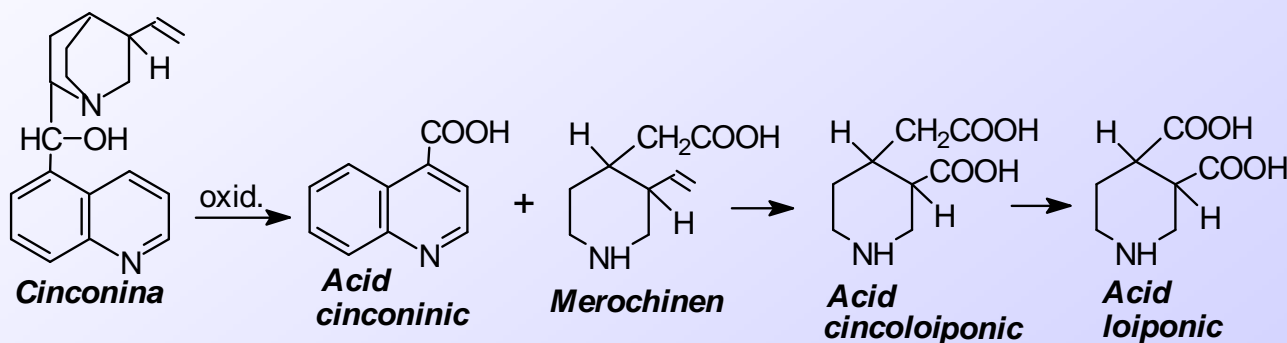
ALCALOIZI

▪ **Nicotina** este un toxic puternic, doza letală fiind de 40 mg/Kgc. În cantități mici este excitant al nervilor centrali și periferici, provoacă o creștere a presiunii arteriale. Efectul toxic este explicat și prin transformarea nicotinei în nizamina toxică. Nicotina de sinteză este de circa 8 ori mai slabă decât produsul natural.

ALCALOIZI CU NUCLEE BENZOPIRIDINICE ȘI CHINUCLIDINICE

❖ Din coaja de cincona, arbori originari din Anzi, se extrăgeau produse care erau folosite în tratamentul malariei.

▪(+) **Cinconina** (T.t.264°C) și **chinina** (T.t.176°C) conțin un *nucleu chinolinic* dovedit prin oxidare.



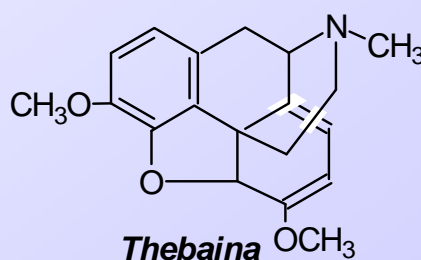
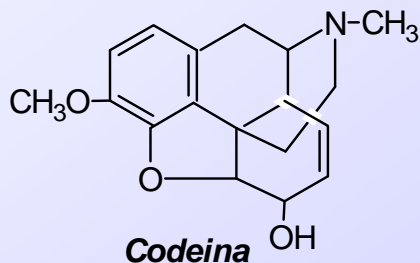
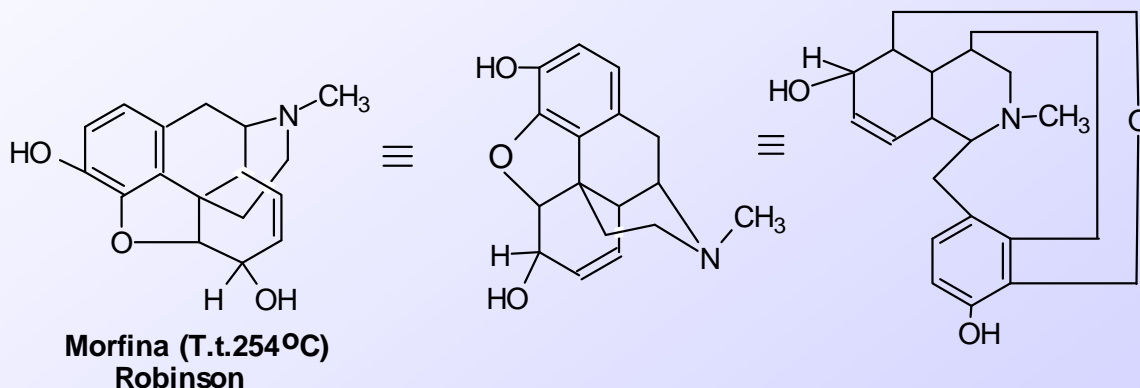
ALCALOIZI

Alcaloizi cu nucleu de izochinolină.

❖ În această grupă, alcaloizii conțin fie cicluri izochinolinice, fie structuri complicate ca în cazul morfinei sau tebainei.

▪ **Din opiu**, sucul lăptos uscat al fructelor necoapte de mac (*Papaver Somniferum*) s-au izolat peste douăzeci alcaloizi: *hidrastina*, *papaverina*, *emetina*, *laudanosina*, *laudanina*, *codeina*, *morfina* etc.

▪ Din grupa *morfinei*, în opiu se găsesc *morfina* (4-25%), *codeina* (4%) și *tebaina* (1%). *Codeina* nu are proprietăți narcotice.



Alcaloizi % în opiu

Morfina	4 - 25
Codeina	0,2 - 4
Thebaina	0,2 - 1
Papaverina	0,5 - 1
Narcotina	1 - 12

ALCALOIZI

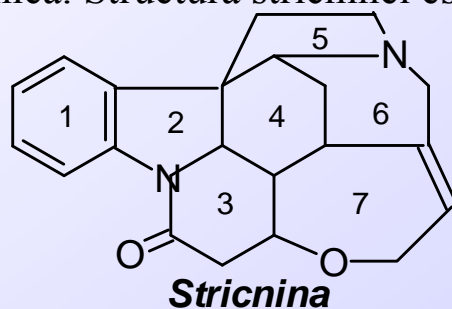
ALCALOIZI CU NUCLEU INDOLIC

❖ În *mirt*, plantă utilizată la tratarea diferitelor forme de cancere, sunt prezenți mulți alcaloizi printre care și **vindolina** (T.t. 155°C). Structura vindolinei este susținută de spectrele UV, IR, RMN.

▪ **Ergotul** (cornul de seară) conține colină, aminoacizi, amine biogene și *alcaloizi*. Cei 12 alcaloizi izolați sub formă de derivați ai acidului lisergic ($C_{16}H_{16}O_2N_2$) sau ai acidului izolisergic (sintetizat, 1954, Woodward) sunt deosebit de toxici, dar în cantități mici au efect stimulator.

❖ **Alcaloizii din ergot** se grupează după structura de bază în grupa *ergotaminei*, grupa *ergotoxinei* și grupa *ergometrinei*.

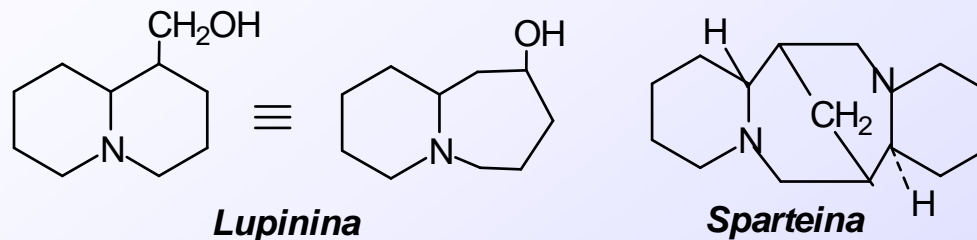
▪ **Stricnina** se extrage din semințele și frunzele plantei *strycnos nux-vomica* (turta- lupului). Se folosește ca insecticid și este o otravă puternică. Structura stricninei este susținută chimic și fizico-chimic.



ALCALOIZI

ALCALOIZI CU NUCLEU CHINOLIDIZINIC

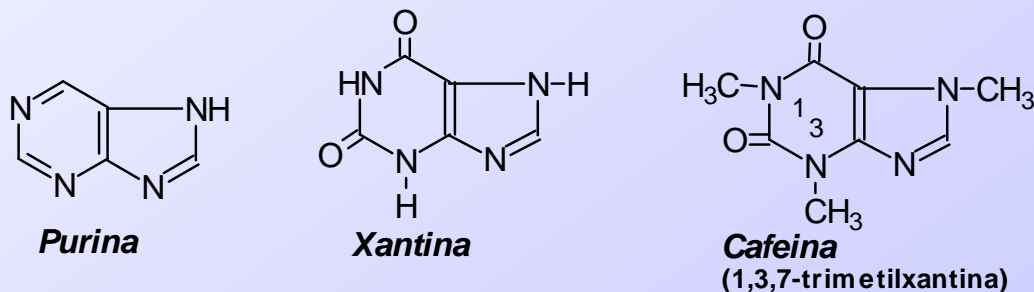
❖ Alcaloizii din această clasă se găsesc în leguminoase, specii de *Lupinus* și salcâm galben (*Laburum vulgare*).



- Din aceeași familie de 50 alcaloizi mai fac parte *citisina* și *sparteina*. Sunt substanțe toxice.

ALCALOIZI CU NUCLEU DE PURINĂ

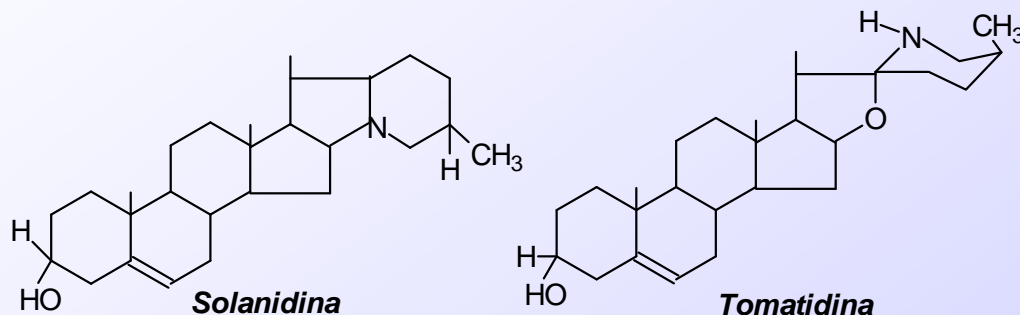
▪ **Cafeina** se extrage din boabele de cafea. În cantități mici este excitant al sistemului nervos central. Alți derivați cu nucleu de purină sunt *teofilina* (1,3-dimetilxantina) și *teobromina* (3,7-dimetilxantina). Acești alcaloizi se găsesc în ceai, cacao, nuci de cola și cafea. În cantități mari sunt toxice.



ALCALOIZI

ALCALOIZI CU NUCLEU STEROLIC

Din solanacee și specii înrudite s-au izolat glicozide care au drept aglicon o *structură steroidică* care conține și azot. Astfel *solanina* eliberează ***solanidina*** care la concentrația de 2-10 mg devine toxică, iar peste 25 mg %, mortală. *Tomatina* eliberează ***tomatidina***, de asemenea toxică.



Se cunosc cazuri de otrăviri cu cartofi încolțiți, confirmând efectul toxic al glicoalcaloizilor α -solanina, α -chacamina, β și γ -solanina și a agliconilor eliberați prin hidroliză.